UEBER ZWEI ISOMERE
AZOBENZOLDISULFONSÄUREN
UND
DERIVATE DERSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
VORGELEGT DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU
VON

JULIUS MOSER
AUS WALDKIRCH (BADEN).

FREIBURG I. B.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.
1882.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0150

Seinem lieben Onkel

Herrn G. A. Buhl

aus Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Nachdem durch Limpricht[1]) die Constitution der drei Nitrobenzolsulfonsäuren festgestellt und durch Mahrenholtz[2]) die aus der Metanitrobenzolsulfonsäure durch Behandeln mit Natriumamalgam zuerst von Claus und Moser[3]) erhaltene Azosäure durch weitere reduzirende Mittel (Zinnchlorür) in die entsprechende Hydrazosäure übergeführt war, erhielt ich die Aufgabe, zu ermitteln, ob direkt aus Azobenzol durch geeignetes Behandeln mit rauchender Schwefelsäure vielleicht Isomere der früher erhaltenen Azobenzoldisulfonsäure zu erzielen seien.

Griess[4]) stellte schon früher durch Behandeln von Azobenzol mit rauchender Schwefelsäure eine Azobenzolmonosulfonsäure dar und so schien es wahrscheinlich, dass sich durch kräftigere Einwirkung der rauchenden Schwefelsäure auf Azobenzol eine oder mehrere Azobenzoldisulfonsäuren bilden könnten, was in der That auch gelang.

Die in dieser Beziehung einschlägige Literatur der letzteren Zeit sei kurz in folgenden Daten erwähnt:

1. Griess, Ann. d. Chem. 131 und 154, p. 211.
2. Mahrenholtz, Inaug.-Diss., Greifswald 1878.
3. Claus und Moser, Berl. Ber., 11, 762.
4. Gilbert, Inaug.-Diss., Greifswald 1878.
5. Brunnemann, Inaug.-Diss., Greifswald 1879.
6. Jordan, Inaug.-Diss., Greifswald 1880.

---

[1]) Ann. d. Chem. 177, p. 60.
[2]) Inaug.-Diss. Greifswald 1878.
[3]) Claus und Moser, Berl. Ber., 11, 762.
[4]) Griess, Ann. d. Chem. 131 und 154. 211.

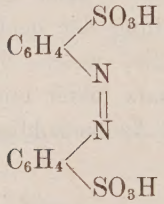
Ueber zwei Azobenzoldisulfonsäuren und Derivaten derselben.

I.

Trägt man in rauchende Schwefelsäure, die auf dem Oelbade auf 150° C. erwärmt wurde, in kleinen Portionen Azobenzol ein, und zwar in dem Verhältnisse wie 8 : 1, so treten beim jedesmaligen Eintragen gelbe Dämpfe auf, nach deren Verschwinden man eine neue Portion eintragen kann. Ist auf diese Weise alles Azobenzol eingetragen, so wird die Temperatur auf 170—180° C. erhöht und etwa 1 Stunde das Erhitzen fortgesetzt; dabei ist sehr zu beachten, dass sich keine schweflige Säure entwickelt, die reduzirend auf die gebildeten Azobenzoldisulfonsäuren einwirken würde. Nach beendigter Reaktion ist eine schwarzbraune, ölige Flüssigkeit entstanden, welche, in kaltes Wasser gegossen, sich vollständig mit brauner Farbe darin löst und beim Stehen keine Krystalle absetzt. Diese Flüssigkeit wurde mit Kalkhydrat neutralisirt und colirt, der entstandene Gyps mehrmals mit Wasser ausgekocht und die Flüssigkeit colirt. Die erhaltenen Lösungen wurden eingedampft, wobei sich ein Kalksalz mit Gyps gemengt in braunrothen Krusten abschied. Die durch fortgesetztes Eindampfen erhaltenen Kalksalze wurden mit Kaliumcarbonat in die entsprechenden Kaliumsalze verwandelt. Die Lösungen derselben wurden eingeengt und zur Krystallisation gestellt. Es schiesst zuerst ein Salz in wohlausgebildeten Krystallen von der Farbe des chromsauren Kaliums an. Wird die

Mutterlauge weiter eingedampft, so erhält man, wenn das Eindampfen nicht zu weit fortgesetzt war, wiederholt Krystalle von einem in kaltem Wasser schwer löslichen Salze. Die Mutterlaugen scheiden auf Zusatz von heissem Alkohol beim Erkalten wohlausgebildete, concentrisch gruppirte Nadeln von gelbrother Farbe ab, die in heissem und kaltem Wasser äusserst leicht löslich sind. Zur Unterscheidung der beiden isomeren Azobenzoldisulfonsäuren sei die, welche das in kaltem Wasser schwerlösliche Kaliumsalz bildet mit α-Azobenzoldisulfonsäure, die andere mit β-Azobenzoldisulfonsäure bezeichnet.

α-Azobenzoldisulfonsäure.



Diese Säure wurde auf zwei verschiedene Weisen erhalten; einmal durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure, das andere Mal wurde das Chlorür mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade zersetzt. Nach mehrtägigem Erhitzen war eine vollständige Umsetzung eingetreten. Der Röhreninhalt wurde auf dem Wasserbade zur Verjagung der gebildeten Salzsäure zur Trockene verdampft, hierauf mit Kaliumcarbonat neutralisirt; es resultirte das schwerlösliche Kaliumsalz mit seinen charakteristischen Eigenschaften. Sie bildet in Wasser sehr leicht lösliche, kleine concentrisch gruppirte, braunrothe Nadeln, die an der Luft rasch zerfliessen. Auf eine dritte Weise, obgleich nicht rein, erhielt ich diese Säure, indem ich die ursprünglich aus Azobenzol und Schwefelsäure erhaltene ölige Flüssigkeit in weniger kaltes Wasser goss, wobei sich nach einiger Zeit kleine nadelförmige zu Krusten vereinigte Kryställchen von brauner Farbe absetzten, die sich als die α-Azobenzoldisulfonsäure ergaben.

α-Azobenzoldisulfonsaures Kalium.

$$C_{12}H_8\left\{\begin{matrix}(SO_3K)_2\\N_2\end{matrix}\right. + 2\tfrac{1}{2}\,H_2O.$$

Auf die oben angeführte Weise erhalten, stellt es, aus heissem Wasser krystallisirt, zusammenhängende, aus derben Prismen bestehende, rothe Krystallmassen vor; langsam, aus wenig concentrirter Lösung ausgeschieden, erhält man das Salz in ziemlich grossen, rothen, einerseits zusammengedrückten Prismen mit schiefen Endflächen, die in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich sind. Die Krystalle enthalten $2^1/_2$ Molekül Krystallwasser.

1,523 Grm. lufttrocken verloren bei 170° C. 0,146 Grm. H_2O.

H_2O Berechnet: 9,71%. Gefunden: 9,58%.

Elementaranalyse:

0,6235 Grm. wasserfreies Kaliumsalz wurden mit chromsaurem Blei verbrannt. Sie ergaben:

0,122 Grm. H_2O = 0,0134 Grm. H, und
0,7877 „ CO_2 = 0,2148 „ C.

Berechnet:	Gefunden:
H = 1,9%	2,1%
C = 34,4 „	34,4 „

0,2138 Grm. wasserfreies Salz ergaben 0,0890 Grm. K_2SO_4 = 0,0392 K.

Berechnet:	Gefunden:
K = 18,66%	18,61%

α-Azobenzoldisulfonsaures Baryum.

$$C_{12}H_8 \begin{cases} (SO_3)_2Ba \\ N_2 \end{cases}$$

Man erhält das Salz, indem man eine mässig concentrirte wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorbaryumlösung versetzt; es scheidet sich sofort als krystallinisches Pulver ab. Aus sehr verdünnter Lösung langsam ausgeschieden, erhält man es in mikroskopischen, zu Rosetten vereinigten Prismen. Es ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in heissem sehr schwer löslich. Das Salz ist krystallwasserfrei.

Analyse: 0,2485 Gr. trockenes Salz lieferten 0,1205 Grm. $BaSO_4$ = 0,0708 Grm. Ba.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 28,7%	28,5%

α-Azobenzoldisulfonsaures Calcium.

$$C_{12}H_8 \begin{cases} (SO_3)_2Ca \\ N_2 \end{cases}$$

Aus einer ziemlich concentrirten, warmen Lösung des Kaliumsalzes mit Chlorcalcium gefällt, stellt es krystallinisches, schwach gelbbraun gefärbtes Pulver vor. In vielem heissem Wasser gelöst scheidet es sich beim Verdampfen in hochrothen, zu Krusten vereinigten kleinen Kryställchen ab. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer in heissem leichter löslich. Das Salz ist krystallwasserfrei.

Analyse: 0,211 Grm. bei 150° C. getrocknetes Salz lieferten = 0,074 Grm. $CaSO_4$ = 0,0217 Grm. Ca.

Berechnet:	Gefunden:
Ca = 10,52%	10,30%

α-Azobenzoldisulfonsaures Silber.

$$C_{12}H_8 \begin{cases} (SO_3Ag)_2 \\ N_2 \end{cases}$$

Eine warme ziemlich concentrirte Lösung des Kaliumsalzes wird mit salpetersaurem Silber gefällt; der entstandene gelbrothe Niederschlag mit kaltem Wasser vollständig ausgesüsst, hierauf in kochendem Wasser gelöst. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Verdunsten das Salz in dunkelrothen zu Krusten vereinigten, kleinen warzenförmigen Kryställchen ab. Das Salz ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem leichter löslich; es ist krystallwasserfrei.

Analyse: 0,172 Grm. trockene Substanz wurden mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr mehrere Stunden auf 200° C. erhitzt. Es wurden erhalten 0,088 Grm. AgCl = 0,066 Grm. Ag und 0,1439 Grm. $BaSO_4$ = 0,01976 Grm. S.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 39,27%	38,95%
S = 11,51 „	11,48 „

α-Azobenzoldisulfonsaures Blei.

$$C_{12}H_8 \begin{cases} (SO_3)_2Pb \\ N_2 \end{cases}$$

Eine ziemlich concentrirte, heisse Lösung des Kaliumsalzes wurde mit einer concentrirten Lösung von Bleinitrat versetzt; es entstand sofort ein gelber Niederschlag, der beim Erkalten der Flüssigkeit sich vermehrte. Nach dem vollständigen Aussüssen mit kaltem Wasser wurde das krystallinische Pulver in vielem heissem Wasser gelöst, eingedampft und zur Krystallisation gestellt. Das Salz schiesst in kleinen zu Wärzchen vereinigten,

hochrothen Prismen an. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich.

Krystallwasserbestimmung: 1,1372 Grm. lufttrocken verloren bei 150° C. = 0,0032 Grm. H_2O. Das Salz ist demnach krystallwasserfrei.

Analyse: 0,3665 Grm. trockenes Bleisalz ergaben = 0,203 Gr. $PbSO_4$ = 0,1386 Grm. Pb.

Berechnet:	Gefunden:
Pb = 37,84%	37,817%

α-Azobenzoldisulfonsaures Kupfer.

$$C_6H_8\begin{cases}(SO_3)_2Cu\\N_2\end{cases} + 6\,H_2O.$$

Das Salz wurde erhalten, indem eine heisse, concentrirte Lösung des Kaliumsalzes mit einer concentrirten warmen Lösung von Kupfervitriol vermischt wurden. Beim Erkalten scheiden sich braune Krystalle dieses Salzes ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein erhalten wurden. Es stellt schöne, glänzende, zu Rosetten vereinigte braune Krystallblättchen vor; dieselben sind in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich.

Krystallwasserbestimmung: 0,4967 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 180° C. 0,1042 Grm. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
Kryst. H_2O = 21,13%	20,98%

α-Azobenzoldisulfonchlorür.

$$C_{12}H_4\begin{cases}(SO_2Cl)_2\\N_2\end{cases}.$$

Trockenes feingepulvertes Kaliumsalz wurde mit der doppelten Menge Phosphorpentachlorid innig zerrieben

und durch Erwärmen über freiem Feuer die Reaktion vollendet. Das erhaltene Chlorür stellte eine dunkelrothe plastische Masse vor, die durch Kneten in Wasser gereinigt wurde. Nach dem Trocknen wurde die fest gewordene Substanz gepulvert, in heissem Benzol gelöst und zur Krystallisation gestellt. Es krystallisirt sowohl aus Benzol als auch aus Aether in ziemlich breiten, säbelförmigen, glänzenden Blättchen von dunkelbraunrother Farbe, die bei 220° C. schmelzen und in kochendem Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff schwer löslich sind. In Alkohol ist es beinahe unlöslich. Mit Wasser längere Zeit gekocht, zersetzt es sich, indem sich die freie α-Azobenzoldisulfonsäure bildet unter Entweichen von Salzsäuredämpfen.

Analyse: 0,2803 Grm. Chlorür wurden mit rauchender Salpetersäure in ein Rohr eingeschlossen und mehrere Stunden auf 230—240° C. erhitzt; es wurden erhalten: 0,2115 Grm. AgCl = 0,0523 Grm. Cl, und 0,3446 Grm. $BaSO_4$ = 0,0473 Gr. S.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 18,73%	18,66%
S = 16,88 „	16,87 „

α-Azobenzoldisulfonamid.

$$C_{12}H_8 \begin{cases} (SO_2NH_2)_2 \\ N_2 \end{cases}.$$

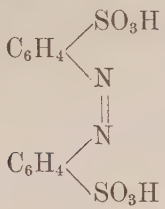
Das feingepulverte Chlorür wurde mit concentrirtem Ammoniak übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt. Aus dem rothen Chlorür wurde nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag, der von dem überschüssigen Ammoniak abfiltrirt und mit kaltem Wasser bis zur vollkommenen Entfernung des entstandenen Chlorammoniums ausgewaschen und hierauf aus mässig verdünntem Alkohol

umkrystallisirt wurde. Es krystallisirt in fast gelbröthlichen mikroskopischen Nädelchen, die über 300° C. erhitzt weder schmelzen noch hintern. Es ist in kaltem, wie in kochendem Wasser sehr schwer löslich. In kochendem Alkohol löst es sich ziemlich leicht.

Analyse: 0,0775 trockene Substanz wurden mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre mehrere Stunden auf 200° C. erhitzt; es wurde erhalten 0,107 Grm. $BaSO_4$ = 0,0147 Grm. S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 18,82%	19,03%

β-Azobenzoldisulfonsäure.



Diese Säure wurde durch Zersetzen ihres Silbersalzes mit Salzsäure erhalten. Ebenso wie die α-Säure erhielt ich sie auch durch Zersetzen ihres Chlorüres mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade. Sie stellt einen dicken, hygroskopischen, nicht krystallisirenden Syrup dar, der beim Stehen über Schwefelsäure zu einer gummiartigen Masse austrocknet.

β-Azobenzoldisulfonsaures Kalium.

$$C_{12}H_8\left\{\begin{matrix}(SO_3K)_2\\N_2\end{matrix}\right. + 2\tfrac{1}{2}\,H_2O.$$

Wurde erhalten aus den Mutterlaugen der erst erhaltenen Calciumsalze durch Zersetzen Kalciumcarbonat. Bildet in Wasser äusserst leichtlösliche, feine, zu Büscheln vereinigte, gelbe Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Alkohol rein erhalten wurden. Das Salz ist ziemlich stark hygroskopisch; es enthält $2\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung: 0,611 Grm. über Schwefelsäure getrocknete Substanz verloren bei 170° C. 0,059 Grm. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 9,70%	9,80%

Analyse: 0,1435 Grm. wasserfreies Kaliumsalz lieferten 0,060 Grm. K_2SO_4 = 0,0268 Grm. K.

Berechnet:	Gefunden:
K = 18,66	18,67%

Elementaranalyse: 0,302 Grm. bei 170° C. getrocknetem β-Kaliumsalz wurden mit chromsaurem Blei verbrannt. Sie ergaben:

H_2O = 0,053 = 0,0058 H; ferner
CO_2 = 0,381 = 0,1039 C.

Berechnet:	Gefunden:
H = 1,91%	1,92%
C = 34,4 „	34,4 „

β-Azobenzoldisulfonsaures Baryum.

$$C_{12}H_8\begin{cases}(SO_3)_2Ba\\N_2\end{cases}.$$

Dieses Salz wurde erhalten durch Vermischen einer concentrirten heissen Lösung des β-Kaliumsalzes mit einer heissen Chlorbaryumlösung. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in kleinen, feinen, concentrisch gruppirten, sammetglänzenden, gelben Nadeln ab, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich sind.

β-Azobenzoldisulfonsaures Silber.

$$C_{12}H_8\begin{cases}(SO_3Ag)_2\\N_2\end{cases}.$$

Eine concentrirte heisse Lösung des β-Kaliumsalzes wurde mit einer heissen concentrirten Silbernitratlösung vermischt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde mit verdünntem kaltem Alkohol ausgewaschen. Der Niederschlag wurde aus Wasser umkrystallisirt. Das

Salz schiesst in kleinen, undeutlich ausgebildeten, glänzenden, gelben Blättchen an, die in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. Das Salz ist krystallwasserfrei.

Krystallwasserbestimmung: 0,510 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 180° C. 0,008 Grm. H_2O.

Analyse: 0,3224 Grm. trockene Substanz wurden mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre mehrere Stunden auf 210° C. erhitzt. Der Röhreninhalt ergab 0,167 Grm. AgCl = 0,1256 Grm. Ag; ferner 0,273 Grm. $BaSO_4$ = 0,037 Grm. S.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 39,27%	38,92%
S = 11,51 „	11,47 „

β-Azobenzoldisulfonsaures Calcium.

$$C_{12}H_8\begin{cases}(SO_3)_2Ca\\N_2\end{cases}.$$

Dieses Salz erhält man in undeutlichen zu Krusten vereinigten kleinen Krystallen, durch Vermischen einer concentrirten, heissen Lösung des β-Kaliumsalzes mit einer heissen concentrirten Chlorcalciumlösung. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich das Salz allmählig ab. Es ist in heissem und warmem Wasser leicht löslich.

β-Azobenzoldisulfonsaures Blei.

$$C_{12}H_8\begin{cases}(SO_3)_2Pb\\N_2\end{cases}.$$

Wurde erhalten durch Vermischen einer concentrirten heissen Lösung des β-Kaliumsalzes mit einer heissen concentrirten Bleinitratlösung. Es fällt sofort als krystallinisches fahl-gelb gefärbtes Pulver nieder, das in heissem

Wasser leicht, in kaltem schwer löslich ist. Durch Aussüssen mit verdünntem Alkohol wurde es rein erhalten. Es ist krystallwasserfrei. 0,213 Grm. lufttrocken verloren bei 170° C. 0,003 Grm. Wasser.

β-Azobenzoldisulfonchlorür.

$$C_{12}H_8 \begin{cases} (SO_2Cl)_2 \\ N_2 \end{cases}.$$

Trockenes β-Kaliumsalz wurde in einer Porzellanschale mit dem doppelten Gewichte Phosphorpentachlorid unter Umrühren über einer Gasflamme erhitzt, bis die Masse zu einem gleichmässigen rothen Brei schmolz. Die erkaltete, anfangs plastische Masse wurde zur Entfernung der Salzsäure und des Phosphoroxychlorides mit viel Wasser ausgewaschen, die später festgewordene Substanz gepulvert und mit Chlorcalcium in kochendem Aether gelöst und zur Krystallisation gestellt. Dasselbe ist in heissem Aether, Benzol oder Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich; aus Aether und Schwefelkohlenstoff erhält man es in kleinen, feinen, hochrothen Nadeln, die ein sammetartiges Aussehen haben; aus Benzol erhält man ziemlich grosse rothe, harte, warzenförmige Krystalle. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 125° C.

Analyse: 0,241 Grm. β-Chlorür wurden mit rauchender Salpetersäure mehrere Stunden über 200° C. erhitzt. Sie ergaben 0,1820 Grm. AgCl = 0,04525 Grm. Cl; ferner 0,2935 Grm. $BaSO_4$ = 0,0398 Grm. S.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 18,73%	18,77%
S = 16,88 „	16,55 „

β-Azobenzoldisulfonamid.

$$C_{12}H_8 \begin{cases} (SO_2NH_2)_2 \\ N_2 \end{cases}.$$

Das β-Chlorür wurde mit concentrirtem Ammoniak übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt, bis das rothe Chlorür sich in eine gelbe, pulverige Masse verwandelt hatte. Nachdem die Masse nach dem Erkalten durch Filtriren von dem überschüssigen Ammoniak getrennt war, wurde sie zur Entfernung des gebildeten Chlorammoniums mit kaltem Wasser mehrmals ausgewaschen und hierauf aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet mikroskopische, feine, blassgelbe Nadeln, die in Wasser ziemlich schwer, in Weingeist leicht löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 258° C.

Analyse: 0,1821 Grm. trockenes Amid wurden mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohre mehrere Stunden auf 200° C. erhitzt. Es wurden erhalten 0,250 Grm. $BaSO_4$ = 0,0343 Grm. S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 18,82%	18,83%

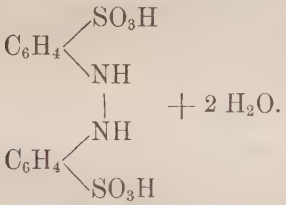
Ueber α-Hydrazobenzoldisulfonsäure.

II.

Behandelt man eine concentrirte heisse Lösung des α-azobenzoldisulfonsauren Kaliums mit einer sauren Zinnchlorürlösung, so verschwindet die tiefrothe Farbe des Kaliumsalzes und die Lösung wird schmutzig gelbbraun. Lässt man erkalten, so scheidet sich ein gelblichweisser Niederschlag ab, oder wenn das Erkalten sehr langsam geschieht, scheiden sich weisse undeutliche Krystalle in Krusten ab. Filtrirt man die Mutterlauge ab und süsst die feinzerdrückten weissen Krusten mit kaltem Wasser aus, so erhält man nach dem Auflösen in heissem Wasser und Filtriren der Flüssigkeit beim Erkalten sehr schöne, stark glänzende, vollkommen farblose Blättchen auskrystallisirt. Auf dem Filter bleibt eine amorphe, gallertige Masse zurück, die in siedendem Wasser kaum löslich ist. Auf Platinblech färbt sie sich schwarz und hinterlässt einen bedeutenden Rückstand. Dampft man die Mutterlauge mässig ein, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag, der mit dem oben angegebenen gallertigen von gleicher Zusammensetzung zu sein scheint und aus Kalium-Zinnsalzen der gebildeten Säure besteht; es lässt sich aus demselben durch Ausfällen des Zinnes mit Schwefelwasserstoff und Kochen mit kohlensaurem Natron aus dem Filtrate durch Zersetzen mit Salzsäure eine weitere, wenngleich geringe Quantität der freien Säure erhalten. Die Mutterlaugen dieser Säure nehmen beim Eindampfen eine tiefrothe oder blaue Färbung an und die wenigen daraus sich abscheidenden Krystalle sind

ebenso gefärbt. Die rothe oder blaue Farbe scheint von einer Oxydation von einer geringen Quantität sich nebenbei bildender verunreinigender Substanzen herzurühren, da die Lösungen der reinen Säure farblos bleiben. Durch längeres Kochen mit Thierkohle können wieder farblose Krystalle erhalten werden. Die auf beschriebene Weise erhaltene Säure erwies sich als die der α-Azobenzoldisulfonsäure entsprechende α-Hydrazobenzoldisulfonsäure.

α-Hydrazobenzoldisulfonsäure.



Durch mehrmaliges Umkrystallisiren der auf oben angeführte Weise erhaltenen Krystalle rein dargestellt, erscheint dieselbe in regelmässig ausgebildeten, wasserhellen, starkglänzenden, dem monoklinen Systeme anzugehören scheinenden Tafeln; bei sehr langsamem Erkalten einer weniger concentrirten Lösung können beinahe zolllange, aber weniger scharf ausgebildete Krystalltafeln erhalten werden. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer, in kochendem ziemlich leicht löslich. Sie verlieren beim Liegen an der Luft einen Theil ihres Krystallwassers, wobei sie undurchsichtig werden und späterhin zu einem weissen Pulver zerfallen. Ueber 200° C. erhitzt zersetzen sie sich und nehmen eine mehr oder weniger graue Farbe an. Auf Platinblech erhitzt, verkohlen sie, ohne dass sich die Masse dabei aufbläht, welche Eigenschaft die α- und β-Azobenzoldisulfonsäure und ihre Salze in hohem Grade haben. Die Krystalle enthalten $2^1/_2$ Moleküle Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung.

I. 0,843 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 150° C. 0,084 Grm. H_2O.

II. 0,8747 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 170° C. 0,0860 Grm. H_2O.

Auf 2 Moleküle berechnet 9,46% H_2O.

Gefunden I 9,96%
II 9,83 „

Berechnet auf $2^1/_2$ Moleküle 11,56%.

NB. Ich nehme $2^1/_2$ Moleküle Krystallwasser an, weil schon beim kurzen Liegen an der Luft die Krystalle rasch ihren Glanz verlieren, was auf Verlust von Krystallwasser schliessen lässt.

Analyse: 0,2012 Grm. bei 150° C. getrocknete Säure lieferten, nachdem sie mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohre mit rauchender Salpetersäure über 200° C. erhitzt waren 0,2712 Grm. SO_4Ba = 0,0372 Grm. S.

Berechnet:	Gefunden:
S = 18,63%	18,43%

Elementaranalyse: 0,3435 Grm. bei 150° C. getrocknet, wurden mit chromsaurem Blei verbrannt. Es wurden erhalten 0,111 Grm. H_2O = 0,0123 Grm. H, 0,522 Gr. CO_2 = 0,145 Grm. C.

Berechnet:	Gefunden:
H = 3,48%	3,58%
C = 41,8 „	42,2 „

α-Hydrazobenzoldisulfonsaures Kalium.

$$C_{12}H_8\begin{cases}(SO_3K)_2\\(NH)_2\end{cases} + 3\,H_2O.$$

Durch genaues Neutralisiren von Kalilauge mit der freien Säure erhalten, schiesst das Salz in langen, seide-

glänzenden, farblosen Nadeln an, die in kaltem Wasser etwas schwieriger löslich sind, als in heissem. Das Salz besitzt 3 Moleküle Krystallwasser, welches es theilweise unter Trübwerden schon an der Luft verliert.

Krystallwasserbestimmung: 0,523 Grm. Substanz verloren bei 150° C. 0,056 Grm. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 11{,}40\%$	$10{,}70\%$

Analyse: 0,2415 Grm. bei 150° C. getrocknete Substanz ergaben 0,0996 Grm. $K_2SO_4 = 0{,}04464$ Grm. K.

Gefunden:	Berechnet:
$K = 18{,}44\%$	$18{,}57\%$

α-Hydrazobenzoldisulfonsaures Baryum.

$$C_{12}H_8 \begin{cases} (SO_3)_2Ba \\ (NH)_2 \end{cases} + H_2O.$$

Das Salz wurde erhalten durch Kochen der freien Säure mit Baryumcarbonat bis zur vollständigen Neutralisation. Es krystallisirt in langen, starkglänzenden, spröden Nadeln, die an der Luft sehr rasch theilweise ihr Krystallwasser verlieren unter Verlust ihres Glanzes. Es ist in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heissem leicht löslich. Es enthält 1 Molekül Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung: 0,360 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 150° C. 0,010 Grm. H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 3{,}80\%$	$2{,}77\%$

NB. Die beträchtliche Differenz im Prozentgehalt rührt jedenfalls daher, weil das Salz beim, auch nur sehr kurzen Liegen an der Luft, einen Theil seines Krystallwassers verliert.

Analyse: 0,133 Grm. bei 150° C. getrocknete Substanz lieferten 0,064 Grm. $BaSO_4$ = 0,03763 Grm. Ba.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 28,60	28,30%

α-Hydrazobenzoldisulfonsaures Blei.

$$C_{12}H_8 \begin{cases} (SO_3)_2Pb \\ (NH)_2 \end{cases}.$$

Wurde erhalten durch Neutralisiren der freien Säure mit Bleicarbonat. Es stellt schmutzigweise, zu derben Büscheln oder Garben vereinigte, lange Nadeln vor. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Es ist krystallwasserfrei.

Krystallwasserbestimmung: 1,3425 Grm. lufttrockene Substanz verloren bei 170° C. 0,004 Grm. H_2O.

Analyse: 0,3665 Grm. bei 170° C. getrocknetes Salz ergaben 0,203 Gr. $PbSO_4$ = 0,1386 Grm. Pb.

Berechnet:	Gefunden:
Pb = 37,708%	37,817%

α-Hydrazobenzoldisulfonsaures Silber.

$$C_{12}H_8 \begin{cases} (SO_3Ag)_2 \\ (NH)_2 \end{cases}.$$

Ein Versuch, das Salz durch Neutralisiren der Säure mit Silberoxyd zu erhalten, gelang nicht. Es entstand eine trübe braune Flüssigkeit, die beim Stehen über Schwefelsäure zu einer amorphen Masse eintrocknete. Das Salz wurde erhalten durch Neutralisiren der freien Säure mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion auf Zusatz einer concentrirten Silbernitratlösung. Das Salz scheidet sich sofort als ein schwerer, krystallinischer, weisser Niederschlag ab. Durch Auswaschen

mit kaltem Wasser wurde es rein erhalten. Ein Versuch, den krystallinischen Niederschlag umzukrystallisiren, scheiterte theilweise, da sich das Salz, um es aufzulösen, längere Zeit mit Wasser gekocht wurde, wobei eine Braunfärbung eintrat und aus der Lösung beim Erkalten nur wenige bräunliche Kryställchen erhalten wurden. Beim weiteren Eindampfen der Mutterlauge wurde sie trübe und tiefbraun gefärbt. Das Salz stellt theils vier, theils durch Pinakoide abgestumpfte sechsseitige, wahrscheinlich dem rhombischen Systeme angehörende, scharfausgebildete, glänzend weisse, mikroskopische Kryställchen vor, die in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in heissem sehr schwer löslich sind. Sie enthalten kein Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung: 0,5670 Grm. lufttrocken verloren bei 170° C. 0,001 Grm. H_2O.

Ausser den oben angeführten Salzen wurden noch das Kalk-, Zink- und Kupfersalz der α-Hydrazobenzoldisulfonsäure dargestellt, durch Neutralisiren der freien Säure mit den entsprechenden Carbonaten. Das Kalksalz stellt undeutlich krystallisirte, kleine, zu weissen Krusten vereinigte Kryställchen vor. Das Zinksalz bildet etwas gelblich gefärbte, durchsichtige, harte, kurze Prismen; das Kupfersalz, kleine undeutliche, nicht zu Krusten vereinigte, dunkelgrüne Krystalle.

Nachdem die Arbeit des Herrn Moser bereits Ende Juli der Facultät eingereicht war, erschien im Septemberheft der Berl. Ber. 14, pag. 1925 eine Untersuchung über den gleichen Gegenstand von C. Laar, in welcher nachgewiesen ist, dass bei der Reduction der Azobenzolparadisulfonsäure Sulfanilinsäure gebildet wird, und nicht eine Hydrazoverbindung entsteht; demnach ist die oben beschriebene Verbindung also Sulfanilinsäure, für welche alle Angaben, die Herr Moser macht, natürlich auch die Analysen vollkommen stimmen. Ich habe daher die Arbeit des Herrn Moser, sowie er sie eingereicht hatte, zum

Abdruck bringen lassen, da alle die einzelnen Resultate derselben garade die Thatsache, dass die Verbindung Sulfanilinsäure ist, bestätigen. *Claus.*

III.

Eine heisse concentrirte Lösung des β-Kaliumsalzes wurde mit einer concentrirten sauren Lösung von Zinnchlorür behandelt, bis die rothe Färbung verschwunden war und die Flüssigkeit schmutzig braun aussah. Nach dem Erkalten und mehrstündigen Stehen setzte sich ein spärlicher, weisser Niederschlag ab, der von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, zwischen Filtrirpapier abgepresst wurde. Auf Platinblech erhitzt schwärzte sich das weisse Pulver, stellte sich aber zum grössten Theile als Anorganisches heraus. Die vom ursprünglichen Niederschlage abgegossene Flüssigkeit wurde weiter eingedampft; ein zweiter Niederschlag wurde erhalten, der sich dem ersten beim Glühen auf Platinblech gleich verhielt. Das Anorganische war ein Gemenge von Kalium-Zinnverbindungen. Die vereinigten Niederschläge wurden umkrystallisirt, in heissem Wasser gelöst und etwas eingeengt. Beim Erkalten schossen kleine, prismatische Kryställchen an, die zwischen Filtrirpapier abgepresst, sich wiederum als hauptsächlich aus Zinn-Kaliumverbindungen bestehend ergaben. Um das Zinn zu entfernen, wurden die erhaltenen Niederschläge in vielem Wasser gelöst und Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Fällung des Zinnes eingeleitet. Nach dem Filtriren vom Zinnsulfür wurde die schmutzig gelb gefärbte Lösung nach Zusatz von etwas Salzsäure ziemlich stark eingedampft. Während des Eindampfens färbte sich die Lösung tiefroth. Nach dem Erkalten wurde Alkohol zur theilweisen Entfernung des Chlorkalium's zugesetzt. Hierauf wurde, nachdem das Chlorkalium abfiltrirt war, ziemlich stark eingedampft und stehen gelassen. Es schied sich auch nach geraumer Zeit nichts ab. Hierauf

wurde die syrupdicke Flüssigkeit zur Trockene verdampft; sie stellte eine tief dunkelviolette Masse vor, die in Alkohol und Wasser leicht löslich war; eine Probe zeigte saure Reaktion. Durch Kochen mit Bleicarbonat wurde versucht, das Bleisalz zu erhalten. Beim Eindampfen erhielt man dasselbe in dunkelbraunen amorphen Krusten, die gelöst nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und Abfiltriren des Schwefelbleies eine schmutziggelbe Flüssigkeit gaben, die beim Eindampfen wieder die tiefviolette Masse lieferte, die Spuren von Anorganischem (Chlorkalium) auf Platinblech hinterliess. Da auf diese Weise zu dem gewünschten Resultate nicht zu gelangen war, wurde die freie Säure mit Zinnchlorür behandelt. Die braunrothe Färbung der Säure verschwand und nach mässigem Eindampfen der schmutzig gelbbraunen Flüssigkeit entstand ein gelatinöser Niederschlag, der zum grössten Theile aus Zinnverbindungen bestand. Nach dem Filtriren wurde zur vollständigen Entfernung des Zinnes mit viel Wasser verdünnt, erwärmt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach mehrtägigem Einleiten und öfterem Erwärmen der Flüssigkeit wurde nach vollständiger Fällung allen Zinnsulfür's filtrirt und die gelblich gefärbte Lösung stark eingedampft. Krystalle wurden keine erhalten. Die wieder tiefroth gefärbte Flüssigkeit wurde zur Syrupconsistenz eingedampft und über Schwefelsäure gestellt. Sie trocknete zu einer gummiartigen, schwarz violetten Masse ein. Die daraus dargestellten Baryum- und Bleisalze stellten dunkelbraune amorphe Krusten vor, deren Lösungen nach dem Kochen mit Thierkohle etwas heller, beim Einengen aber immer wieder dunkler wurden. Da anzunehmen war, dass das Dunkelwerden auf einer Zersetzung oder Oxydation der möglicherweise gebildeten β-Hydrazobenzoldisulfonsäure beruhe, wurde von einer Analyse der erhaltenen Salze Abstand genommen.

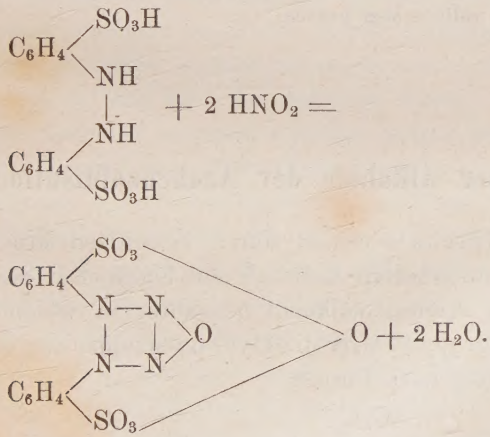
Die der α-Hydrazobenzoldisulfonsäure entsprechende

β-Säure, — welche, wie man wohl nach Analogie anzunehmen berechtigt ist, sich aus der β-Azosäure mit Zinnchlorür gebildet haben kann — ist 1) in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, 2) nicht krystallinisch, 3) bildet nicht oder nur schwer krystallisirbare Salze und 4) ist sehr unbeständig.

α-Diazoverbindung aus der α-Hydrazobenzoldisulfonsäure.

Leitet man in, in kaltem Wasser suspendirte feingepulverte α-Hydrazobenzoldisulfonsäure salpetrige Säure ein, (die man aus arseniger Säure und mässig concentrirter Salpetersäure 1 NHO_3 und 1 H_2O entwickelt), wobei ein langes Gasleitungsrohr anzuwenden ist, um so viel wie möglich jede Erwärmung zu vermeiden, so nimmt man nach einiger Zeit wahr, dass das Wasser braun gefärbt wird, und der suspendirte Niederschlag, mit dem Mikroskope betrachtet, aus scharf ausgebildeten, in der Regel sechsseitigen länglichen Blättchen besteht. Filtrirt man rasch ab und wäscht mit möglichst kaltem Wasser nach, so erhält man auf dem Filter eine weisse, krystallinische Masse, welche man durch Abpressen zwischen Filtrirpapier trocknet. Diese Kryställchen lösen sich ziemlich leicht ohne Zersetzung in Wasser von 30—36° C. Aus dieser Lösung erhält man den Körper in kleinen, weissen, glänzenden, langprismatischen Kryställchen, wenn man die Lösung über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume stehen lässt. Aus der Mutterlauge unter den nämlichen Umständen eine weitere Krystallisation zu erhalten, gelang nicht, da Zersetzung bei langsamer Stickstoffentwickelung und gleichzeitiger Braunfärbung eintrat. Die Krystalle auf

Platinblech erwärmt, verpuffen ziemlich heftig. In warmem Wasser gelöst tritt schon reichliche Stickstoffentwickelung auf, die sich beim Kochen beträchtlich steigert; die daraus erhaltene, anfangs gelblich gefärbte, aber rasch nachdunkelnde Flüssigkeit reagirt stark sauer, während die Lösung vor dem Kochen blaues und rothes Lakmuspapier unverändert lässt. Dampft man die durch Kochen zersetzte Lösung ein, so erhält man eine dunkelbraune, krystallinische Masse, die stark hygroskopisch ist. Die weissen Krystalle, die nach den angeführten Eigenschaften als die der α-Hydrazobenzoldisulfonsäure entsprechende Diazobenzoldisulfoverbindung zu betrachten sind, hätten nach der für Diazoverbindungen angenommenen Zusammensetzung folgende Strukturformel:



Nach dieser Formel verliert die α-Diazoverbindung beim Kochen mit Wasser die Hälfte ihres Stickstoffes.

Die Stickgasbestimmung durch Zersetzung mit Wasser beim Sieden unter Druck ergaben: In 0,170 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz waren 10,4 CC. Stickgas bei 762,2 Barometerstand und 8,6° C. Temperatur = 0,01240798988 Grm. N.

0,02368159 Grm. N müssten es sein, wenn sämmtlicher in der Verbindung enthaltene Stickstoff frei geworden wäre.

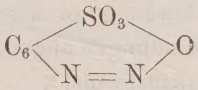
Der ganze Stickstoffgehalt nach Prozenten berechnet beträgt: 13,93%; die Hälfte:

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,86%	7,29%

Das Zersetzungsprodukt konnte leider wegen Mangels an Substanz nicht weiter untersucht werden.

Natürlich ist die hier beschriebene Säure nichts anderes, als:

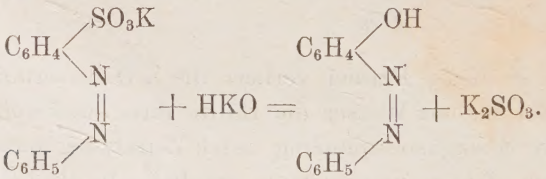
Diazobenzolsulfonsäure:



für die auch wieder alle Angaben wie auch die analytischen Resultate vollkommen passen. *Claus.*

Ueber Alkohole der Azobenzoldisulfonsäuren.

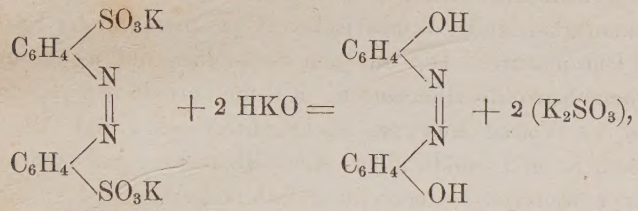
Griess[1]) erhielt durch Schmelzen des azobenzolmonosulfonsauren Kalium's mit Kalihydrat einen Körper, den er Azobenzolalkohol benannte, in welchem für die Sulfongruppe SO_3H die Hydroxylgruppe eingetreten war, nach folgender Formel:



Ein Versuch, durch Schmelzen des α- und β und auch metaazobenzoldisulfonsauren Kalium's mit Kalihydrat ent-

[1]) Ann. d. Chem. 154, 212.

sprechende zweiwerthige Alkohole zu erhalten nach der Formel:



führte nicht zu dem gewünschten Resultate.

Die einige Minuten in gelindem Schmelzen gehaltene Masse (1 Th. Substanz zu 2—3 Th. Kalihydrat) entwickelte zuerst den Geruch nach Azobenzol, hierauf trat eine mässige Ammoniakentwickelung ein. Die in kaltes Wasser gegossene Masse, die sich darin mit braunrother Farbe löste, wurde mit Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt; die Farbe wurde dunkelbraun und ein ebenso gefärbter, verhältnissmässig sehr geringer Niederschlag schied sich aus, der abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde, nachdem zuerst mit Aether ausgeschüttelt war, zur Trockene auf dem Wasserbade verdampft. Der ätherische Auszug enthielt nur Spuren Organisches. Der eingedampfte Theil wurde mit sehr kaltem Wasser behandelt, um so viel wie möglich das gebildete schwefelsaure Kalium behufs Trennung ungelöst zu erhalten. Das Filtrat wurde zu gleichem Zwecke eingeengt. Zuletzt blieb eine syrupdicke, schwarze Masse zurück, die noch Spuren von K_2SO_4 enthielt und in Wasser, kaltem wie warmem, äusserst leicht löslich war. Die wässrige Lösung mit Alkohol behandelt, schied sofort eine harzige Masse ab, die auch in Aether unlöslich war. Gerade so verhielt sich die Schmelze, die nur bis zur beginnenden Ammoniakentwickelung erhitzt war.

Das oben angeführte Verhalten gilt für die Schmelzen der drei in Untersuchung gewesenen isomeren Kaliumsalze.

Der von Griess erhaltene Alkohol, der auch zu

Händen war, ist in Wasser beinahe unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt in diamantglänzenden oktaedrischen Krystallen von der Farbe der Chromsäure. Die aus den Schmelzen mit α-, β- und metaazobenzoldisulfonsaurem Kalium erhaltenen Körper sind in Wasser äusserst leicht, in Alkohol und Aether unlöslich und sind nicht krystallisirbar. Sie wurden keiner weiteren Untersuchung unterzogen.

Zum Schlusse möge es mir gestattet sein, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. Limpricht zu Greifswald und Herrn Professor Dr. Claus zu Freiburg meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Freiburg, den 26. Juli 1881.